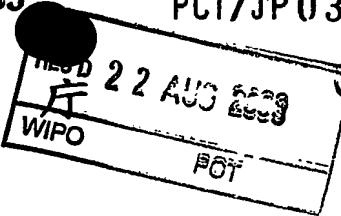


Rec'd PCT/PTO 03 FEB 2005

PCT/JP03/09824

日本国特許  
JAPAN PATENT OFFICE



01.08.03

10/523281

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 7日

出願番号

Application Number:

特願2002-230367

[ST.10/C]:

[JP2002-230367]

出願人

Applicant(s):

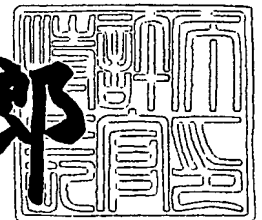
ソニー株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3044525

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290447502

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 10/08  
H01L 43/08  
G11C 11/15

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 大場 和博

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 細見 政功

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 別所 和宏

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 水口 徹也

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 肥後 豊

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社

内

【氏名】 山元 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 曾根 威之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 鹿野 博司

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100122884

【弁理士】

【氏名又は名称】 角田 芳末

【電話番号】 03-3343-5821

【選任した代理人】

【識別番号】 100113516

【弁理士】

【氏名又は名称】 磯山 弘信

【電話番号】 03-3343-5821

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 176420

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0206460

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気抵抗効果素子及び磁気メモリ装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子において、

上記対の強磁性層のうち、上記中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、上記中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられていることを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【請求項2】 積層フェリ構造を有することを特徴とする請求項1に記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項3】 上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求項1に記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項4】 対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子と、

上記磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、

上記対の強磁性層のうち、上記中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、上記中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられている

ことを特徴とする磁気メモリ装置。

【請求項5】 上記磁気抵抗効果素子が積層フェリ構造を有することを特徴とする請求項4に記載の磁気メモリ装置。

【請求項6】 上記磁気抵抗効果素子が、上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求項4に記載の磁気メモリ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構

成の磁気抵抗効果素子及び磁気抵抗効果素子を備えて成る磁気メモリ装置に係わる。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

情報通信機器、特に携帯端末等の個人用小型機器の飛躍的な普及に伴い、これを構成するメモリやロジック等の素子には、高集積化、高速化、低電力化等、一層の高性能化が要請されている。特に不揮発性メモリの高密度・大容量化は、可動部分の存在により本質的に小型化が不可能なハードディスクや光ディスクを置き換える技術として、ますます重要になってきている。

#### 【0003】

不揮発性メモリとしては、半導体を用いたフラッシュメモリや、強誘電体を用いたFRAM (Ferro electric Random Access Memory) 等が挙げられる。

しかしながら、フラッシュメモリは、書き込み速度が $\mu$ 秒のオーダーと遅いという欠点がある。一方、FRAMにおいては、書き換え可能回数が少ないという問題が指摘されている。

#### 【0004】

これらの欠点がない不揮発性メモリとして注目されているのが、例えば「Wang et al., IEEE Trans. Magn. 33(1997), 4498」に記載されているような、MRAM (Magnetic Random Access Memory) と呼ばれる磁気メモリである。このMRAMは、構造が単純であるため高集積化が容易であり、また磁気モーメントの回転により記録を行うために書き換え可能回数が大である。またアクセス時間についても非常に高速であることが予想され、既にナノ秒台で動作可能であることが確認されている。

#### 【0005】

このMRAMに用いられる、磁気抵抗効果素子、特にトンネル磁気抵抗効果 (Tunnel Magnetoresistance: TMR) 素子は、基本的に強磁性層／トンネルバリア層／強磁性層の積層構造で構成される。この素子では、強磁性層間に一定の電流を流した状態で強磁性層間に外部磁場を印加した場合、両磁性層の磁化の相対角度に応じて磁気抵抗効果が現れる。双方の強磁性層の磁化の向きが反平行の場合

合は抵抗値が最大となり、平行の場合は抵抗値が最小となる。メモリ素子としての機能は外部磁場により反平行と平行の状態を作り出すことによってもたらされる。

#### 【0006】

特にスピバルブ型のTMR素子においては、一方の強磁性層が隣接する反強磁性層と反強磁性的に結合することによって磁化の向きが常に一定とされた磁化固定層とされる。他方の強磁性層は、外部磁場等によって容易に磁化反転する磁化自由層とされる。そして、この磁化自由層が磁気メモリにおける情報記録層となる。

#### 【0007】

スピバルブ型のTMR素子において、その抵抗値の変化率は、それぞれの強磁性層のスピ分極率を $P_1$ 、 $P_2$ とすると、下記の式(A)で表される。

$$2P_1P_2 / (1 - P_1P_2) \quad (A)$$

このように、それぞれのスピ分極率が大きい程、抵抗変化率が大きくなる。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、MRAMの基本的な構成は、例えば特開平10-116490号公報に開示されているように、複数のビット書き込み線（いわゆるビット線）と、これら複数のビット書き込み線に直交する複数のワード書き込み線（いわゆるワード線）とを設け、これらビット書き込み線とワード書き込み線との交点に磁気メモリ素子としてTMR素子が配されて成る。そして、このようなMRAMで記録を行う際には、アステロイド特性を利用してTMR素子に対して選択書き込みを行う。

#### 【0009】

MRAMに使用されるビット書き込み線及びワード書き込み線には、CuやAlといった半導体で通常使用される導体薄膜が使用され、例えば反転磁界200eの素子に0.25 $\mu$ m線幅の書き込み線で書き込むためには、約2mAの電流が必要であった。書き込み線の厚さが線幅と同じ場合、その際の電流密度は3.2 $\times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>となり、エレクトロマイグレーションによる断線限界値に

近い。また、書き込み電流による発熱の問題や、消費電力低減の観点からこの書き込み電流を低減させる必要がある。

#### 【0010】

MRAMにおける書き込み電流の低減を実現する手法として、TMR素子の保磁力を低減させることが挙げられる。TMR素子の保磁力は、素子の大きさ、形状、膜構成、材料の選択等によって適宜決定されるものである。

しかしながら、例えばMRAMの記録密度の向上を目的としてTMR素子を微細化した場合には、TMR素子の保磁力が上昇するといった不都合が生じる。

従って、MRAMの微細化（高集積化）と書き込み電流の低減とを同時に達成するためには、材料面からTMR素子の保磁力低減を達成する必要がある。

#### 【0011】

また、MRAMにおいてTMR素子の磁気特性が素子毎にばらつくことや、同一素子を繰り返し使用した場合のばらつきが存在すると、アステロイド特性を使用した選択書き込みが困難になるという問題点がある。

従って、TMR素子には、理想的なアステロイド曲線を描かせるための磁気特性も求められる。

理想的なアステロイド曲線を描かせるためには、TMR測定を行った際のR-H（抵抗-磁場）ループにおいてバルクハウゼンノイズ等のノイズがないこと、波形の角型性がよいこと、磁化状態が安定しており保磁力 $H_c$ のばらつきが少ないことが必要である。

#### 【0012】

ところで、MRAMのTMR素子における情報の読み出しは、トンネルバリア層を挟んだ一方の強磁性層と他方の強磁性層の磁気モーメントの向きが反平行であり抵抗値が高い場合を例えば“1”、その逆に各々の磁気モーメントが平行である場合を“0”としてそれらの状態での一定バイアス電圧での差電流や一定バイアス電流での差電圧により読出しを行う。

従って、素子間の抵抗ばらつきが同じである場合には、TMR比（磁気抵抗変化率）が高いほど有利であり、高速で集積度が高く、エラーレートの低いメモリが実現される。



## 【0013】

また、強磁性層／トンネルバリア層／強磁性層の基本構造を有するTMR素子にはTMR比のバイアス電圧依存性が存在し、バイアス電圧が上昇するにつれてTMR比が減少していくことが知られている。差電流または差電圧で読み出しを行う場合に、多くの場合にTMR比がバイアス電圧依存性により半減する電圧（ $V_h$ ）で読み出し信号の最大値をとることが知られているので、バイアス電圧依存性も少ない方が読み出しエラーの低減において有効である。

## 【0014】

従って、MRAMに用いられるTMR素子としては、上述の書き込み特性要件と読み出し特性要件を同時に満足する必要がある。

## 【0015】

しかしながら、TMR素子の強磁性層の材料を選択する場合に、式（A）のP1及びP2で示されるスピン分極率が大きくなるような合金組成をCo、Fe、Niの強磁性遷移金属元素のみを成分とする材料から選択すると、一般的にTMR素子の保磁力 $H_c$ が増大する傾向にある。

## 【0016】

例えば、Co75Fe25（原子％）合金等を、磁化自由層（フリー層）即ち情報記録層に用いた場合には、スピン分極率が大きく40％以上の高いTMR比が確保できるが、保磁力 $H_c$ も大きくなる。

## 【0017】

一方、軟磁性材料として知られるパーマロイと呼ばれるNi80Fe20（原子％）合金を用いた場合には、保磁力 $H_c$ は低減させることができるものの、上述のCo75Fe25（原子％）合金と比較してスピン分極率が低いためにTMR比が33％程度まで低下してしまう。

## 【0018】

さらに、上述の2つの組成の合金の中間の特性を有するCo90Fe10（原子％）合金を用いると、約37％のTMR比が得られると共に、保磁力 $H_c$ を上述のCo75Fe25（原子％）合金とNi80Fe20（原子％）合金との中間程度に抑えられるが、R-Hループの角型性が劣り、書き込みを可能とするア

ステロイド特性が得られない。

【0019】

上述した問題の解決のために、本発明においては、良好な磁気特性を有する磁気抵抗効果素子、及びこの磁気抵抗効果素子を備えて優れた読み出し特性及び書き込み特性を有する磁気メモリ装置を提供するものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明の磁気抵抗効果素子は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成であって、対の強磁性層のうち、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられているものである。

【0021】

本発明の磁気メモリ装置は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子と、この磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、対の強磁性層のうち、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられているものである。

【0022】

上述の本発明の磁気抵抗効果素子の構成によれば、対の強磁性層のうち、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられていることにより、非晶質強磁性層から成る磁化自由層によって、保磁力を低減することができ、また磁気抵抗効果素子の抵抗-磁場曲線の角形性を向上し、磁気抵抗変化率のバイアス電圧依存性の改善を図り、保磁力のばらつきを低減することができる。

さらに、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層が設けられていることにより、高い磁気抵抗変化率を実現することが可能になる。

【0023】

上述の本発明の磁気メモリ装置の構成によれば、磁気抵抗効果素子と、磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、磁気抵抗効果素子

が上記の本発明の磁気抵抗効果素子の構成であることにより、磁気抵抗効果素子の抵抗-磁場曲線の角形性を向上し、磁気抵抗変化率のバイアス電圧依存性を改善し、保磁力のばらつきを低減することが可能になるので、磁気抵抗効果素子のアステロイド特性が改善され、磁気メモリ装置における情報の選択書き込みが容易に安定して行えるようになる。即ち書き込み特性を向上し、書き込みエラーを低減することができる。

また、磁気抵抗効果素子の磁気抵抗変化率を大きくすることが可能になるため、磁気メモリ装置における読み出しにおいて、低抵抗状態と高抵抗状態との判別が容易となる。これにより、読み出し特性を向上し、読み出しエラーを低減することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子において、対の強磁性層のうち、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられている磁気抵抗効果素子である。

【0025】

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、積層フェリ構造を有する構成とする。

【0026】

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子である構成とする。

【0027】

本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子と、この磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、対の強磁性層のうち、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、中間層の上に非晶

質強磁性層から成る磁化自由層が設けられている磁気メモリ装置である。

【0028】

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素子が積層フェリ構造を有する構成とする。

【0029】

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素子が中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子である構成とする。

【0030】

まず、本発明の磁気抵抗効果素子の一実施の形態の概略構成図を図1に示す。この図1に示す実施の形態は、本発明をトンネル磁気抵抗効果素子（以下、TMR素子と称する。）に適用した場合を示している。

【0031】

このTMR素子1は、シリコン等からなる基板2上に、下地層3と、反強磁性層4と、強磁性層である磁化固定層5と、トンネルバリア層6と、強磁性層である磁化自由層7と、トップコート層8とがこの順に積層されて構成されている。

即ち、強磁性層の一方が磁化固定層5とされ、他方が磁化自由層7とされた、いわゆるスピンプルブ型のTMR素子を構成しており、対の強磁性層である磁化固定層5と磁化自由層7とでトンネルバリア層6を挟み込むことにより、強磁性トンネル接合9を形成している。

そして、磁気メモリ装置等にこのTMR素子1を適用した場合には、磁化自由層7が情報記録層となり、そこに情報が記録される。

【0032】

反強磁性層4は、強磁性層の一方である磁化固定層5と反強磁性的に結合することにより、書き込みのための電流磁界によっても磁化固定層5の磁化を反転させず、磁化固定層5の磁化の向きを常に一定とするための層である。即ち、図1に示すTMR素子1においては、他方の強磁性層である磁化自由層7だけを外部磁場等によって磁化反転させる。磁化自由層7は、TMR素子1を例えば磁気メモリ装置等に適用した場合に情報が記録される層となるため、情報記録層とも称

される。

反強磁性層 4 を構成する材料としては、Fe、Ni、Pt、Ir、Rh 等を含む Mn 合金、Co 酸化物、Ni 酸化物等を使用することができる。

#### 【0033】

磁化固定層 5 を構成する強磁性体材料としては、特に限定はないが、鉄、ニッケル、コバルトの 1 種もしくは 2 種以上から成る合金材料を使用することができる。

#### 【0034】

図 1 に示すスピバルブ型の TMR 素子 1 においては、磁化固定層 5 は、反強磁性層 4 と反強磁性的に結合することによって磁化の向きを一定とされる。このため、書き込みの際の電流磁界によっても磁化固定層 5 の磁化は反転しない。

#### 【0035】

トンネルバリア層 6 は、磁化固定層 5 と磁化自由層 7 とを磁氣的に分離するとともに、トンネル電流を流すための層である。

トンネルバリア層 6 を構成する材料としては、例えば Al、Mg、Si、Li、Ca 等の酸化物、窒化物、ハロゲン化物等の絶縁材料を使用することができる。

#### 【0036】

このようなトンネルバリア層 6 は、スパッタリング法や蒸着法等によって成膜された金属膜を、酸化又は窒化することにより得ることができる。

また、有機金属と、酸素、オゾン、窒素、ハロゲン、ハロゲン化ガス等を用いる CVD 法によっても得ることができる。

#### 【0037】

本実施の形態においては、特にトンネルバリア層 6 上の（上面に接する）磁化自由層 7 が非晶質強磁性材料から成り、トンネルバリア層 6 下の（下面に接する）磁化固定層 5 が結晶質強磁性材料から成る構成とする。

#### 【0038】

強磁性遷移金属元素（Fe、Co、Ni 等）のみで強磁性層を構成した従来の TMR 素子では、前述したように、スピン分極率を高めると保磁力が増大してし

もうという不都合があった。

【0039】

そこで、非晶質強磁性材料を磁化自由層7に用いることにより、磁化自由層の磁性体の磁化反転を安定化させることができるため、R-H曲線の角形性を向上し、MRAM等の磁気メモリ装置に適用した場合の情報の読み出しに係わる、TMR素子のアステロイド曲線の形状安定性を向上することができる。

さらに、非晶質強磁性材料から成る磁化自由層7をトンネルバリア層6の上に配置し、トンネルバリア層6の下に結晶質強磁性材料から成る磁化固定層5を配置することにより、TMR比（磁気抵抗変化率）を高くすることができる。

【0040】

ここで、トンネルバリア層6下の磁化固定層5に $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ （原子%）の組成の結晶質強磁性材料を用い、トンネルバリア層6上の磁化自由層7に（ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ ） $80\text{B}_{20}$ （原子%）の組成の非晶質強磁性材料を用いた構成のスピナルブ型TMR素子について、抵抗-外部磁場曲線を測定した結果を図2Aに示す。

また、トンネルバリア層下の磁化固定層とトンネルバリア層上の磁化自由層に共に $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ （原子%）の組成の結晶質強磁性材料を用いた構成のスピナルブ型TMR素子について、抵抗-外部磁場曲線を測定した結果を図2Bに示す。

さらに、トンネルバリア層下の磁化固定層とトンネルバリア層上の磁化自由層に共に（ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ ） $80\text{B}_{20}$ （原子%）の組成の非晶質強磁性材料を用いた構成のスピナルブ型TMR素子について、抵抗-外部磁場曲線を測定した結果を図2Cに示す。

尚、図2A、図2B、図2Cの各図において、縦軸は具体的な抵抗の測定値の代わりに、TMR（トンネル磁気抵抗効果により抵抗が変化した比率）を%で示している。

【0041】

図2Aと図2Bを比較してわかるように、磁化固定層5に結晶質強磁性材料を用い、磁化自由層7に非晶質強磁性材料を用いた構成（本実施の形態の構成）の

TMR素子1は、磁化固定層及び磁化自由層に結晶質強磁性材料を用いた構成のTMR素子と比較して、各図中のTMRの最大値に相当するTMR比（トンネル磁気抵抗変化率）が大きくなっていると共に、保磁力 $H_c$ は小さくなっている。図2AではTMR比が約50%で保磁力 $H_c$ が350e付近、図2BではTMR比が約32%で保磁力 $H_c$ が400e付近となっている。また、図2Aの方が、R-H曲線の角形性が向上していると共に、バルクハウゼンノイズも低減されていることがわかる。

従って、磁化固定層5に結晶質強磁性材料を用い、磁化自由層7に非晶質強磁性材料を用いたTMR素子1を構成することにより、トンネル電流を低減することが可能となり、アステロイド曲線の形状が改善されることがわかる。これにより、例えばMRAM等の磁気メモリ装置に適用した場合に、書き込み特性を向上して書き込みエラーの低減を図ることが可能になる。

#### 【0042】

一方、図2Cから、トンネルバリア層下の磁化固定層及びトンネルバリア層上の磁化自由層に、共に非晶質強磁性材料を用いると、TMR比が約38%に低下することがわかる。

従って、磁化自由層の磁化反転挙動を安定化し、かつ高いTMR比を得るためには、本実施の形態のように、トンネルバリア層6下の磁化固定層5に結晶質強磁性材料を用い、トンネルバリア層6上の磁化自由層7に非晶質強磁性材料を用いることが望ましい。

#### 【0043】

この原因については、現在のところ必ずしも明らかではないが、トンネルバリア層下の強磁性層（上面がトンネルバリア層に接する）に非晶質強磁性材料を用いたときには、TMR素子の作製プロセスで採用されるような熱処理工程を経ることにより非晶質強磁性層が結晶化し、非晶質強磁性層／トンネルバリア層の界面の平滑性を阻害したり、非晶質化元素が反強磁性層や積層フェリ構造の非磁性層へ拡散することなどによって、磁気抵抗効果に悪影響を及ぼしたりするものと考えられる。

例えば $Al-O_x$ から成るトンネルバリア層は、非晶質構造を有しているので

、その上面に非晶質強磁性材料を形成することは比較的容易である。

これに対して、結晶質反強磁性層の上に、磁化固定層として非晶質強磁性層を形成しようとする、反強磁性層の結晶配向の影響等を受けて実際に非晶質構造を形成することが困難であり、熱処理等で結晶化してしまうことがある。

このため、このような場合には、磁化固定層に結晶質強磁性層を用いた場合よりも磁気抵抗変化率等のTMR素子の特性が低下してしまうと考えられる。

従って、トンネルバリア層下に形成する強磁性層には、熱処理等で結晶化する等の結晶構造の変化がなく、かつ非晶質化元素の（望まない）他の層への拡散の懸念もない、結晶質強磁性材料を用いることが望ましい。

#### 【0044】

尚、磁化自由層7に用いられる非晶質強磁性材料としては、Fe, Co, NiのFe族強磁性元素に対して、所謂メタロイド元素と呼ばれるB, Si, C, P等の半金属元素や、Ti, Zr, Ta, Nb等のバルブメタルやAl、さらには希土類元素Y, La, Ce, Nd, Dy, Gd等を添加した非晶質合金を用いることができる。

#### 【0045】

上述の本実施の形態のTMR素子1によれば、トンネルバリア層6上の（上面に接する）磁化自由層7が非晶質強磁性材料から成り、トンネルバリア層6下の（下面に接する）磁化固定層5が結晶質強磁性材料から成るTMR素子1を構成することにより、まず非晶質強磁性材料から成る磁化自由層7により、磁化自由層7の強磁性体の磁化反転が安定化する。

これにより、抵抗-磁場曲線（R-H曲線）の角形性を改善し、バルクハウゼンノイズを低減し、保磁力H<sub>c</sub>を低減することができる。バルクハウゼンノイズを低減することができるため、保磁力H<sub>c</sub>のばらつきを低減することも可能になる。

そして、TMR比（トンネル磁気抵抗変化率）のバイアス電圧依存性が改善され、磁化自由層に結晶質強磁性材料を用いた場合よりもTMR比を高くすることができる。

#### 【0046】



このように保磁力 $H_c$ のばらつきを抑制して、TMR素子1のアステロイド曲線の形状を改善することができるため、例えば多数のTMR素子を有して成る磁気メモリ装置にTMR素子1を適用した場合に、選択書き込みを容易に行うことができる。

また、TMR素子を有して成る磁気ヘッドや磁気センサに適用した場合には、反転磁界の設計値からのずれを抑制して、製造歩留まりを向上することや動作不良を防止することが可能になる。

【0047】

さらに、トンネルバリア層6下に、結晶質強磁性材料から成る磁化固定層5を設けたことにより、磁化固定層に非晶質強磁性材料を用いた場合よりも高いTMR比（トンネル磁気抵抗変化率）が得られる。

即ち、トンネルバリア層6下の結晶質強磁性材料から成る磁化固定層5と、トンネルバリア層6上の非晶質強磁性材料から成る磁化自由層7との組み合わせにより、特に高いTMR比（トンネル磁気抵抗変化率）を実現することができる。

このようにTMR素子1のTMR比を高くすることができるため、例えば多数のTMR素子を有して成る磁気メモリ装置にTMR素子1を適用した場合に、低抵抗状態と高抵抗状態とを容易に判別して、読み出しを行うことができる。

また、TMR素子を有して成る磁気ヘッドや磁気センサに適用した場合には、TMR比が高くなることにより、磁気記録媒体からの磁界や外部磁界に対するTMR素子1からの出力を大きくすることができるため、磁気記録媒体の再生感度の向上を図ることや、センサ感度の向上を図ることが可能になる。

【0048】

尚、本発明においては、図1に示すような磁化固定層5及び磁化自由層7のそれぞれが単層から構成されたTMR素子1に限定されない。

例えば図3に示すように、磁化固定層5が、第1の磁化固定層5aと第2の磁化固定層5bとで非磁性導電体層5cを挟み込んでなる積層フェリ構造とされる場合であっても、本発明の効果をj得ることができる。

【0049】

図3に示すTMR素子10では、第1の磁化固定層5aが反強磁性層4と接し

ており、これらの層間に働く交換相互作用によって、第1の磁化固定層5aは強い一方向の磁気異方性を持つ。また、第2の磁化固定層5bは、トンネルバリア層6を介して磁化自由層7と対向し、スピンの向きが磁化自由層7と比較され直接MR比に関わる強磁性層となるため、参照層とも称される。

#### 【0050】

積層フェリ構造の非磁性導電体層5cに用いられる材料としては、例えばRu、Rh、Ir、Cu、Cr、Au、Ag等が挙げられる。図3のTMR素子10において、その他の層は図1に示したTMR素子1と同様の構成であるため、図1と同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

#### 【0051】

この積層フェリ構造を有するTMR素子10においても、磁化固定層、特にトンネルバリア層6下の磁化固定層である第2の磁化固定層5bに結晶質強磁性材料を用い、トンネルバリア層6上の磁化自由層7に非晶質強磁性材料を用いることにより、図1に示したTMR素子1と同様に、抵抗-磁場曲線（R-H曲線）の角形性を改善し、バルクハウゼンノイズを低減し、保磁力H<sub>c</sub>を低減することができる。また、保磁力H<sub>c</sub>のばらつきを低減することも可能になる。さらに、高いTMR比（トンネル磁気抵抗変化率）を実現することができる。

#### 【0052】

尚、上述の実施の形態では、磁気抵抗効果素子としてTMR素子（トンネル磁気抵抗効果素子）1，10を用いたが、本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向され、膜面に対して垂直に電流を流して磁気抵抗変化を得る構成を有するその他の磁気抵抗効果素子にも適用することができる。

例えば中間層としてCu等の非磁性導電層を用いた巨大磁気抵抗効果素子（GMR素子）で、膜面に対して垂直に電流を流して磁気抵抗効果を得る構成、即ちいわゆるCPP型のGMR素子にも本発明を適用することができる。

#### 【0053】

さらに、磁化固定層や反強磁性体の材料、反強磁性体層の有無、磁化固定層側における積層フェリ構造の有無等は、本発明の本質を損なわない限り種々の変形が可能である。

## 【0054】

上述のようなTMR素子1、10等の磁気抵抗効果素子は、例えばMRAM等の磁気メモリ装置に用いられて好適である。以下、本発明のTMR素子を用いたMRAMについて、図を参照しながら説明する。

## 【0055】

本発明のTMR素子を有するクロスポイント型のMRAMアレイを、図4に示す。このMRAMアレイは、複数のワード線WLと、これらワード線WLと直交する複数のビット線BLとを有し、ワード線WLとビット線BLとの交点に本発明のTMR素子が配置されて成るメモリセル11とを有する。即ち、このMRAMアレイでは、3×3のメモリセル11がマトリクス状に配置される。

## 【0056】

尚、MRAMアレイに用いられるTMR素子としては、図1に示したTMR素子1に限定されず、積層フェリ構造を有する図3に示すTMR素子10等、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子において結晶質磁化固定層／中間層／非晶質磁化自由層という積層構造を有する構成であればいかなる構成であっても構わない。

## 【0057】

また、メモリ素子に多数あるメモリセルから1つのメモリセルを取り出して、断面構造を図5に示す。

各メモリセル11は、図5に示すように、例えばシリコン基板12上に、ゲート電極13、ソース領域14及びドレイン領域15からなるトランジスタ16を有する。ゲート電極13は、読み出し用のワード線WL1を構成している。ゲート電極13上には、絶縁層を介して書き込み用のワード線（前述したワード書き込み線に相当する）WL2が形成されている。トランジスタ16のドレイン領域15にはコンタクトメタル17が接続され、さらにコンタクトメタル17には下地層18が接続されている。この下地層18上の書き込み用のワード線WL2の上方に対応する位置に、本発明のTMR素子1が形成されている。このTMR素子1上に、ワード線WL1及びWL2と直交するビット線（前述したビット書き込み線に相当する）BLが形成されている。尚、下地膜18は、平面位置の異な

るTMR素子1とドレイン領域15との電氣的接続をする役割から、バイパスとも称される。

また、各ワード線WL1、WL2とTMR素子1とを絶縁するための層間絶縁膜19及び絶縁膜20と、全体を保護するパッシベーション膜（図示せず）等を有して成る。

#### 【0058】

このMRAMは、トンネルバリア層6上の（上面に接する）磁化自由層7が非晶質強磁性材料から成り、トンネルバリア層6下の（下面に接する）磁化固定層5が結晶質強磁性材料から成る構成とされたTMR素子1を用いているので、TMR素子1のTMR比のバイアス電圧依存性が改善され、高いTMR比を実現することができるため、低抵抗状態と高抵抗状態との判別が容易となり、読み出し特性を向上して読み出しエラーの低減を図ることができる。

また、抵抗－磁場曲線（R－H曲線）においてノイズが低減し、保磁力が均一になりアステロイド特性を向上することができるので、容易に選択書き込みを行うことができ、書き込み特性を向上して書き込みエラーの低減を図ることができる。

従って、読み出し特性及び書き込み特性を同時に満足するMRAMを実現することができる。

#### 【0059】

##### （実施例）

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

尚、図5に示したように、MRAMにはTMR素子1以外にスイッチング用のトランジスタ16が存在するが、本実施例ではTMR特性を調べるために、図6及び図7に示すような強磁性トンネル接合のみを形成したウェハにより特性の測定・評価を行った。

#### 【0060】

##### <サンプル1>

図6に平面図、図7に図6のA－Aにおける断面図をそれぞれ示すように、特

性評価用素子 TEG (Test Element Group) として、基板 21 上にワード線 WL とビット線 BL とが直交して配置され、これらワード線 WL とビット線 BL との交差する部分に TMR 素子 22 が形成された構造を作製した。この TEG は、TMR 素子 22 が短軸  $0.5 \mu\text{m}$  × 長軸  $1.0 \mu\text{m}$  の楕円形状であり、ワード線 WL 及びビット線 BL の両端にそれぞれ端子パッド 23, 24 が形成され、ワード線 WL とビット線 BL とを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から成る絶縁膜 25, 26 によって互いに電氣的に絶縁した構成となっている。

#### 【0061】

具体的には、次のようにして図 6 及び図 7 に示す TEG を作製した。

まず、表面に熱酸化膜 (厚さ  $2 \mu\text{m}$ ) が形成された厚さ  $0.6 \text{mm}$  のシリコンから成る基板 21 を用意した。

次に、この基板 21 上にワード線の方法を成膜し、フォトリソグラフィによってマスクした後にワード線以外の部分を Ar プラズマにより選択的にエッチングし、ワード線 WL を形成した。このとき、ワード線 WL 以外の領域は、基板 21 の深さ  $5 \text{nm}$  までエッチングした。

その後、ワード線 WL を覆って絶縁膜 26 を形成し、表面を平坦化した。

#### 【0062】

続いて、下記の層構成からなる TMR 素子 22 を、公知のリソグラフィ法及びエッチングにより作製した。この層構成は、／の左側が基板側となっており、( ) 内は膜厚を示す。

$\text{Ta} (3 \text{nm}) / \text{PtMn} (20 \text{nm}) / \text{Co}_{90}\text{Fe}_{10} (2.5 \text{nm}) / \text{Ru} (0.8 \text{nm}) / \text{Co}_{90}\text{Fe}_{10} (3 \text{nm}) / \text{Al} (1 \text{nm}) - \text{O}_x / \text{Co}_{90}\text{Fe}_{10} (3 \text{nm}) / \text{Ta} (5 \text{nm})$

#### 【0063】

尚、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  は、TEM (透過型電子顕微鏡) の観察により、結晶質構造を有することが確認された。

#### 【0064】

トンネルバリア層 6 の  $\text{Al} - \text{O}_x$  膜は、まず金属 Al 膜を DC スパッタ法により  $1 \text{nm}$  堆積させ、その後酸素／アルゴンの流量比を 1 : 1 とし、チャンバーガ

ス圧を0.1mTorrとし、ICP（誘導結合プラズマ）からのプラズマにより金属Al膜をプラズマ酸化させることにより形成した。酸化時間はICPプラズマ出力に依存するが、本実施例では30秒とした。

#### 【0065】

また、トンネルバリア層6のAl-O<sub>x</sub>膜以外の膜は、DCマグネトロンスパッタ法で成膜した。

#### 【0066】

次に、磁場中熱処理炉にて、10kOeの磁界中、270℃・4時間の熱処理を行い、反強磁性層であるPtMn層の規則化熱処理を行い、強磁性トンネル接合9を形成した。

続いて、TMR素子22及びその下の絶縁膜26をパターニングして、図6に示す平面パターンを有するTMR素子22を形成した。

さらに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をスパッタすることにより、厚さ100nm程度の絶縁層25を成膜し、さらにフォトリソグラフィによりビット線BL及び端子パッド24を形成し、図6及び図7に示したTEGを得た。

#### 【0067】

#### <サンプル2>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3nm) / PtMn (20nm) / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub> (2.5nm) / Ru (0.8nm) / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub> (3nm) / Al (1nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3nm) / Ta (5nm)

#### 【0068】

尚、(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub>は、TEM（透過型電子顕微鏡）の観察により、非晶質構造を有することが確認された。

#### 【0069】

#### <サンプル3>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち非晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub> (2.5 nm) /  
Ru (0.8 nm) / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Al (1 nm)  
-O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)  
【0070】

<サンプル4>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち非晶質磁化固定層／絶縁層／結晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub> (2.5 nm) /  
Ru (0.8 nm) / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Al (1 nm)  
-O<sub>x</sub> / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)  
【0071】

<サンプル5>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／結晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) /  
Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) -O<sub>x</sub> /  
Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)  
【0072】

<サンプル6>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) /  
Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) -O<sub>x</sub> /  
(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)  
【0073】

<サンプル7>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち非晶質磁化固定層／絶縁層／結晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) /

Ru (0.8 nm) / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0074】

# <サンプル8>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち非晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、積層フェリ構造の2つの強磁性層（第1の磁化固定層及び第2の磁化固定層）を共に非晶質強磁性材料とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0075】

# <サンプル9>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>Si<sub>10</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>Si<sub>10</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0076】

# <サンプル10>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>C<sub>10</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>C<sub>10</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0077】



## &lt;サンプル 11&gt;

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>P<sub>10</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>P<sub>10</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0078】

## &lt;サンプル 12&gt;

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>10</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>10</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0079】

## &lt;サンプル 13&gt;

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>Zr<sub>10</sub>B<sub>10</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>Zr<sub>10</sub>B<sub>10</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0080】

## &lt;サンプル 14&gt;

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>Ta<sub>10</sub>B<sub>10</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) /

Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>Ta<sub>10</sub>B<sub>10</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0081】

<サンプル15>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>B<sub>10</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>B<sub>10</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0082】

<サンプル16>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>70</sub>B<sub>30</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>70</sub>B<sub>30</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0083】

<サンプル17>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>65</sub>B<sub>35</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>65</sub>B<sub>35</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0084】

<サンプル18>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁

化自由層とし、非晶質強磁性材料として (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>60</sub>B<sub>40</sub> を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>60</sub>B<sub>40</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0085】

<サンプル19>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>95</sub>B<sub>5</sub> を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>95</sub>B<sub>5</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

【0086】

そして、得られた各サンプル1～サンプル19のTEGに対して、下記のようにしてTMR比、保磁力のばらつき、角形比を測定した。

【0087】

(TMR比の測定)

通常のMRAM等の磁気メモリ装置では、電流磁界によって磁気抵抗効果素子を磁化反転させて情報を書き込むが、本実施例では、外部磁界によって磁気抵抗効果素子を磁化させることにより、抵抗値の測定を行った。即ち、まずTMR素子22の磁化自由層を磁化反転させるための外部磁界を磁化自由層の磁化容易軸に対して平行となるように印加した。測定のための外部磁界の大きさは、500 Oeとした。

【0088】

次に、磁化自由層の磁化容易軸の一方側から見て-500 Oeから+500 Oeまで掃引すると同時に、ワード線WLの端子パッド23とビット線BLの端子パッド24とにかかるバイアス電圧が100 mVとなるように調節して、強磁性トンネル接合にトンネル電流を流した。このときの各外部磁界に対する抵抗値を

測定した。そして、磁化固定層と磁化自由層の磁化が反平行の状態であって抵抗が高い状態での抵抗値と、磁化固定層と磁化自由層の磁化が平行の状態であって抵抗が低い状態での抵抗値とから、TMR比を求めた。

尚、良好な読み出し特性を得るという観点から、TMR比が45%以上であることが好ましい。

#### 【0089】

(保磁力 $H_c$ のばらつき)

上記のTMR比の測定方法により $R-H$ 曲線を求める。そして、 $R-H$ 曲線から、磁化固定層と磁化自由層の磁化が反平行の状態であって抵抗が高い状態での抵抗値と、磁化固定層と磁化自由層の磁化が平行の状態であって抵抗が低い状態での抵抗値との平均値を求め、この平均値の抵抗値が得られるときの外部磁界の値を保磁力 $H_c$ とした。この保磁力 $H_c$ を、同一の素子(TEG)に対して50回繰り返し測定し、標準偏差 $\Delta H_c$ を求めた。そして、 $\Delta H_c / (H_c \text{の平均値})$ を保磁力 $H_c$ のばらつきの値とした。

尚、書き込み特性の向上を図るといった観点から、保磁力 $H_c$ のばらつきは、好ましくは6%以下、より好ましくは4%以下に抑える。

#### 【0090】

(角形比の測定)

$R-H$ 曲線から、波形の角形比を求めた。即ち、測定時の $-5000\text{e}$ から $+5000\text{e}$ までの磁場範囲における $R-H$ 曲線の $R_{1\max}-R_{1\min}$ とゼロ磁場( $H=0$ )での $R_{2\max}-R_{2\min}$ との比、 $(R_{2\max}-R_{2\min}) / (R_{1\max}-R_{1\min})$ の値を求めて、これを角形比とした。

尚、書き込み特性の向上を図るといった観点から、角形比は、0.9(90%)以上であることが好ましい。

#### 【0091】

各サンプル1～サンプル19について、TMR比、保磁力 $H_c$ のばらつき、角形比を表1に示す。

#### 【0092】

【表 1】

サンプル 番号	TMR比 (%)	Hcばらつき (1 $\sigma$ -%)	角型比 (%)
1	37%	11%	76%
2	50%	3.4%	98%
3	44%	4.0%	98%
4	35%	13%	74%
5	43%	7.0%	81%
6	54%	3.1%	99%
7	43%	4.2%	98%
8	43%	5.1%	98%
9	48%	3.6%	98%
10	49%	3.5%	98%
11	46%	3.4%	97%
12	55%	2.8%	99%
13	49%	2.6%	99%
14	48%	2.7%	99%
15	50%	3.0%	99%
16	51%	2.8%	99%
17	47%	2.6%	99%
18	43%	2.6%	99%
19	44%	4.3%	96%

## 【0093】

以下表1の結果について考察する。いずれのサンプルも反強磁性層／第1磁化固定層（ピンド層）／非磁性層／第2磁化固定層（参照層）／絶縁層（トンネルバリア層）／磁化自由層の層構成となっている。

## 【0094】

まず、サンプル1～サンプル4を比較する。

本発明の中間層に相当する絶縁層（トンネルバリア層）の下（下面に接する）強磁性層に結晶質強磁性材料を用い、絶縁層の上（上面に接する）強磁性層に非晶質強磁性材料を用いているサンプル2は、サンプル1・サンプル3・サンプル4と比較して、TMR比が高く、保磁力 $H_c$ のばらつきが小さく、角形比が良好である。

従って、非晶質強磁性材料を磁化自由層に用いる場合には、中間層の上に用い、中間層の下強磁性層には結晶質強磁性材料を用いることが好ましい。

#### 【0095】

次に、サンプル5～サンプル8を比較すると、これらはサンプル1～サンプル4に対して結晶質強磁性材料 $CoFe$ の組成を $Co_{75}Fe_{25}$ に変えた構成となっており、同様に絶縁層の下面に接する磁性層に結晶質強磁性材料を用い、絶縁層の上面に接する磁性層に非晶質強磁性材料を用いているサンプル6が他のサンプルよりも良好な結果となっている。

尚、積層フェリ構造をとる場合を含む磁化固定層に用いる結晶質強磁性材料は特に限定されないが、より高いTMR比を得るという観点では、好ましくは $Co$ 、 $Fe$ （ $Ni$ があってもよい）を主成分として、さらに $Co_{75}Fe_{25}$ のようにスピン分極率の大きい材料を用いる。

#### 【0096】

次に、サンプル9～サンプル14は、サンプル6の層構成から、磁化自由層の強磁性材料を $CoFeB$ から他の非晶質強磁性材料に変えたものである。

具体的には、 $CoFe$ 磁性合金に、 $B$ 、 $Si$ 、 $C$ 、 $P$ 、 $Zr$ 、 $Ta$ といった元素を添加して非晶質強磁性材料としている。

これらのサンプルも、サンプル6と同様に、中間層の上に非晶質強磁性材料から成る磁化自由層、中間層の下に結晶質強磁性材料から成る磁化固定層が接する構造となっているので、TMR比が45%以上と高く、保磁力 $H_c$ のばらつきが4%以下で、角形比が95%以上となっており、TMR素子が良好な磁気特性を有している。これにより、MRAM等の磁気メモリ装置にTMR素子を用いたときに良好な書き込み特性及び読み出し特性を発揮させることができる。

#### 【0097】

従って、非晶質強磁性材料として、CoFe合金にB, Si, C, P, Zr, Taから1種もしくは2種以上の元素を選択して添加した材料を用いることが可能である。

尚、非晶質強磁性材料となり、高いスピン分極率が得られ、高い磁気抵抗変化率が得られるのであれば、その他の元素を添加してもよい。この添加元素としては、この他にも例えばAl, Ti, Nb, HfやY, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu等の希土類元素も用いることが可能である。

#### 【0098】

次に、サンプル15～サンプル19は、サンプル6の層構成に対して、磁化自由層のCoFeBの組成を変えたものである。

サンプル18は、Bの添加量が40原子%になっているが、他のサンプルよりもTMR比が小さくなっている。MRAMにTMR素子を用いる場合には、TMR比が45%以上であることが望ましいので、Bの添加量は35原子%以下とすることが望ましい。

また、サンプル19は、Bの添加量が5原子%になっているが、TMR比が44%とやや低く、保磁力 $H_c$ のばらつきが4.3%とやや大きくなっている。Bの添加量を10原子%含むサンプル15では良好な結果となっているので、Bの添加量は10原子%以上とすることが望ましい。

#### 【0099】

これは添加する元素がB以外の他の元素である場合にも同様のことが言える。添加元素が少なすぎると、非晶質化の効果が少なくなり結晶質強磁性材料の特性が強く現れる。一方、添加元素が多すぎても、非晶質を形成する組成範囲から外れる等により、安定な磁気特性が得られなかったり、Fe族磁性元素の成分が少なくなりすぎたりする等の理由により、TMR比が小さくなってしまう等の悪影響が現れる。

そして、添加元素の添加量を、10～35原子%の範囲の添加量とすることが望ましい。

#### 【0100】

尚、本発明の磁気抵抗効果素子（TMR素子等）は、前述した磁気メモリ装置のみならず、磁気ヘッド及びこの磁気ヘッドを搭載したハードディスクドライブや磁気センサ、集積回路チップ、さらにはパソコン、携帯端末、携帯電話を始めとする各種電子機器、電子機器等に適用することができる。

#### 【0101】

本発明は、上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲でその他様々な構成が取り得る。

#### 【0102】

##### 【発明の効果】

上述の本発明の磁気抵抗効果素子によれば、R-H曲線の角形性を改善し、保磁力を低減し、保磁力のばらつきの改善を図ることができる。

また、磁気抵抗比（磁気抵抗変化率）を向上し、磁気抵抗比のバイアス電圧依存性を改善することができるため、高い磁気抵抗比（磁気抵抗変化率）を実現することが可能となる。

これにより、磁気抵抗効果素子を磁気メモリ装置に適用した場合に、優れた書き込み特性が得られ、書き込みエラーを低減することができると共に、優れた読み出し特性が得られ、読み出しエラーを低減することができる。

#### 【0103】

また、本発明の磁気メモリ装置によれば、優れた書き込み特性及び読み出し特性を実現することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の一実施の形態のTMR素子の概略構成図である。

##### 【図2】

TMR素子の抵抗-外部磁場曲線を比較した図である。

A 磁化自由層に非晶質強磁性材料を用い、磁化固定層に結晶質強磁性材料を用いた場合である。

B 磁化自由層及び磁化固定層に結晶質強磁性材料を用いた場合である。

C 磁化自由層及び磁化固定層に非晶質強磁性材料を用いた場合である。



【図 3】

積層フェリ構造を有する TMR 素子の概略構成図である。

【図 4】

本発明の TMR 素子をメモリセルとして有する、クロスポイント型 MRAM アレイの要部を示す概略構成図である。

【図 5】

図 4 に示すメモリセルの拡大断面図である。

【図 6】

TMR 素子の評価用の TEG の平面図である。

【図 7】

図 6 の A - A における断面図である。

【符号の説明】

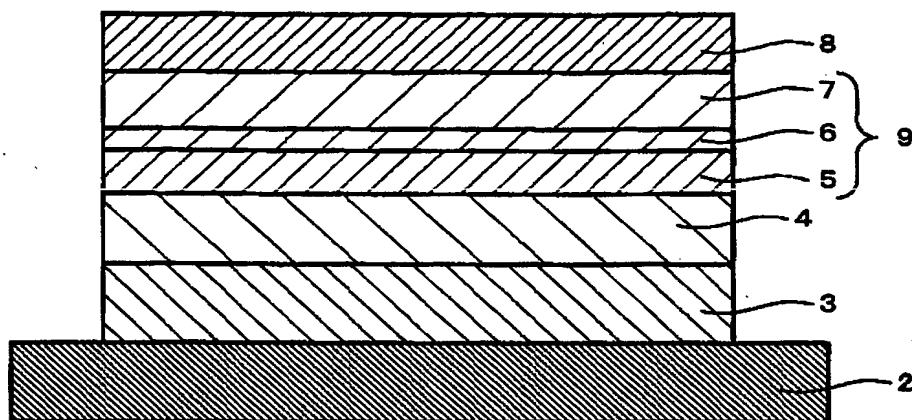
1, 10, 22 トンネル磁気抵抗効果素子 (TMR 素子)、2, 21 基板、  
3 下地層、4 反強磁性層、5 磁化固定層、5 a 第 1 の磁化固定層、5 b  
第 2 の磁化固定層 (参照層)、5 c 非磁性導電体層、6 トンネルバリア層  
、7 磁化自由層、9 強磁性トンネル接合、11 メモリセル、23, 24  
パッド、WL, WL1, WL2 ワード線、BL ビット線

【書類名】

図面

【図 1】

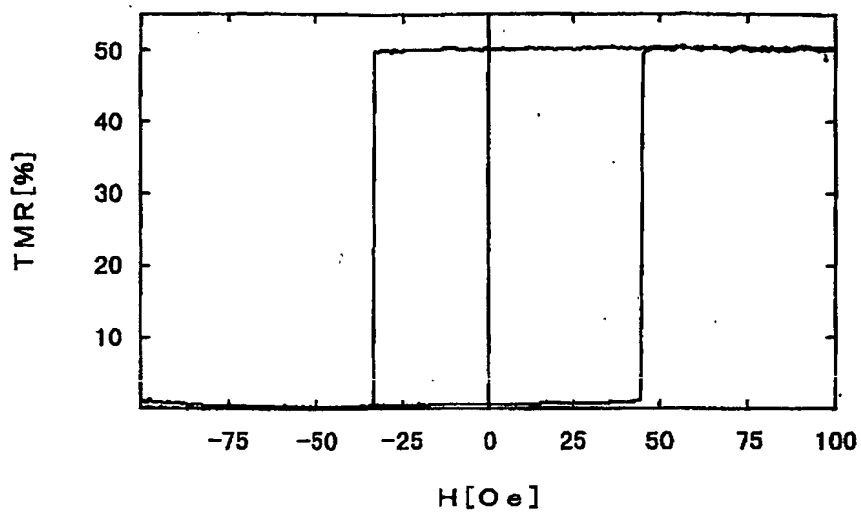
1



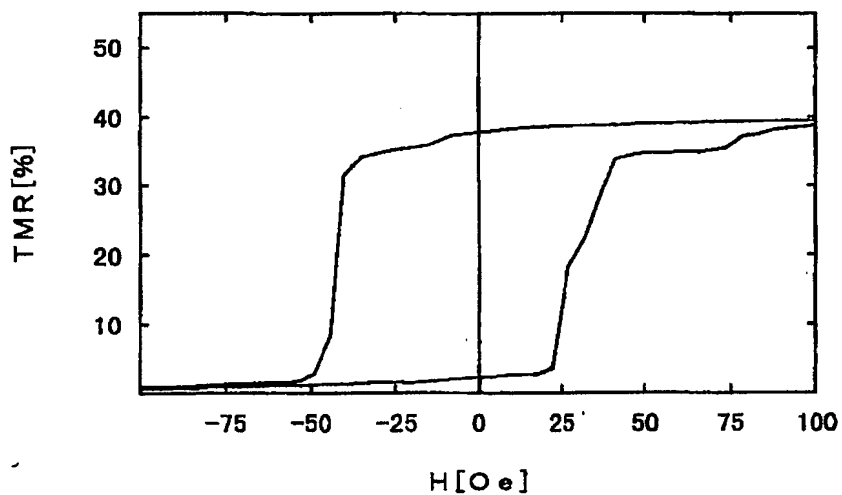
BEST AVAILABLE COPY

【図 2】

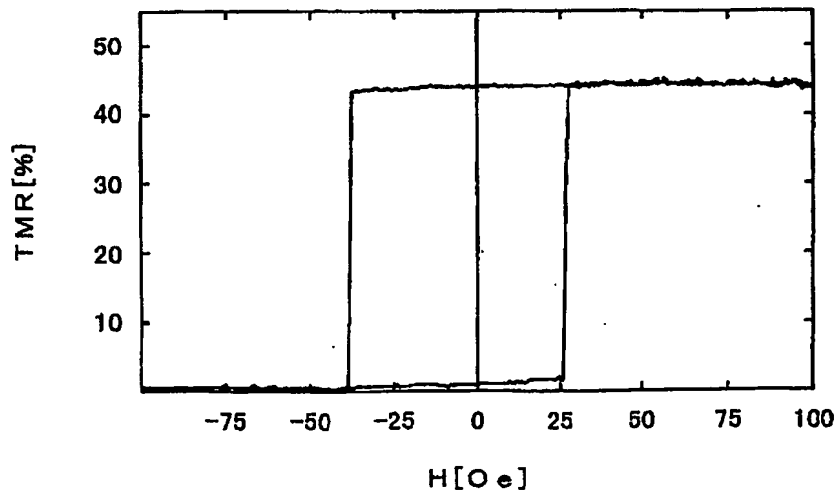
A



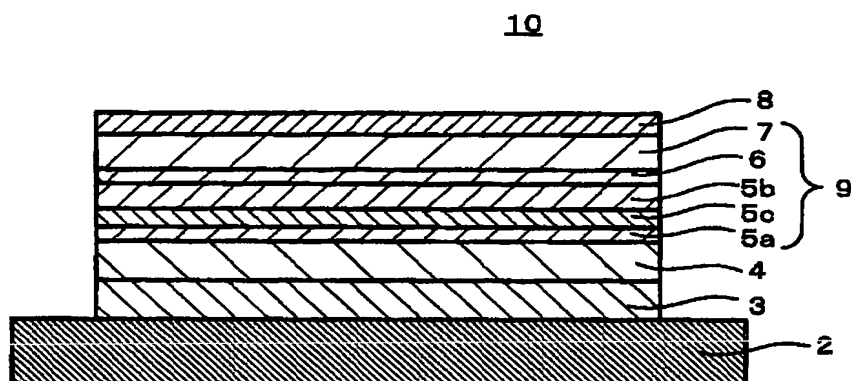
B



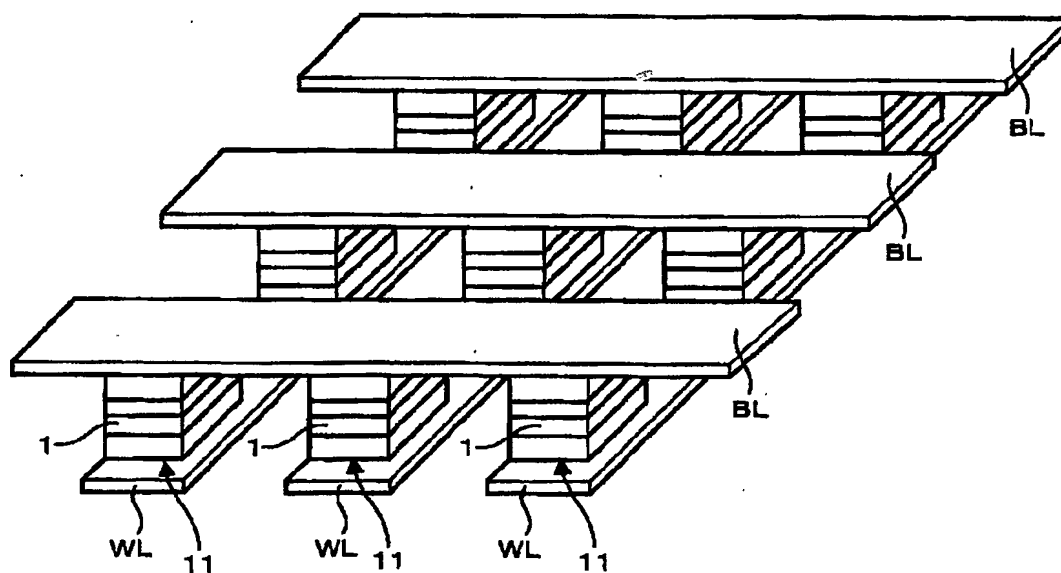
C



【図 3】

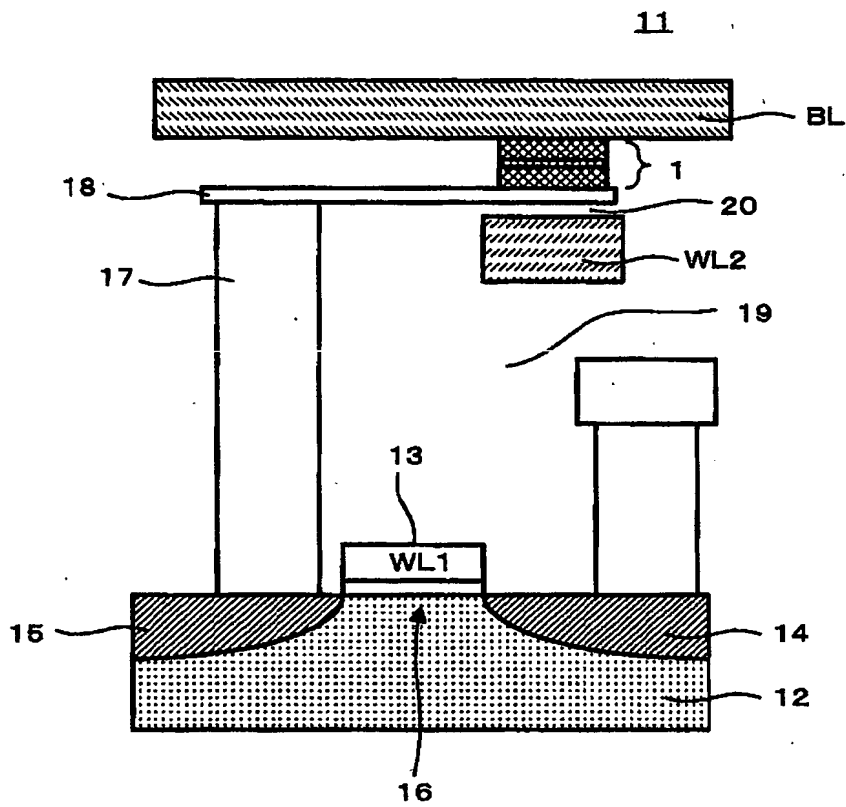


【図 4】

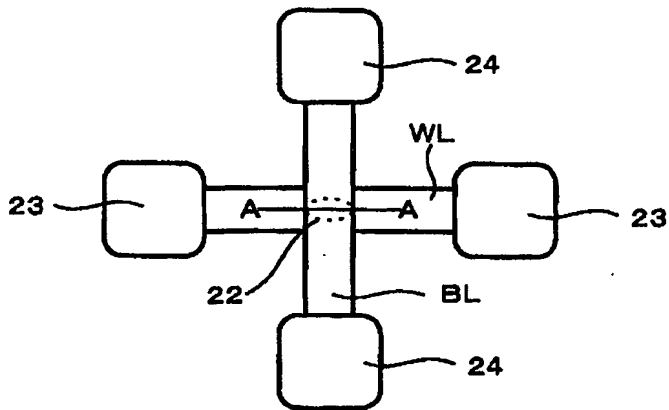


BEST AVAILABLE COPY

【図 5】



【図 6】



BEST AVAILABLE COPY



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な磁気特性を有する磁気抵抗効果素子、及びこの磁気抵抗効果素子を備えて優れた読み出し特性及び書き込み特性を有する磁気メモリ装置を提供する。

【解決手段】 対の強磁性層（磁化固定層 5 と磁化自由層 7）が中間層 6 を介して対向され、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成であり、対の強磁性層 5, 7 のうち、中間層 6 の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層 5、中間層 6 の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層 7 が設けられている磁気抵抗効果素子 1 及びこの磁気抵抗効果素子 1 と磁気抵抗効果素子 1 を厚み方向に挟むビット線及びワード線とを備えた磁気メモリ装置を構成する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-230367
受付番号	50201175069
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成14年 8月 8日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002185
【住所又は居所】	東京都品川区北品川6丁目7番35号
【氏名又は名称】	ソニー株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100122884
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿1丁目8番1号 新宿ビル 信友国際特許事務所
【氏名又は名称】	角田 芳末

【選任した代理人】

【識別番号】	100113516
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿1丁目8番1号 新宿ビル 松隈特許事務所
【氏名又は名称】	磯山 弘信



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月15日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社